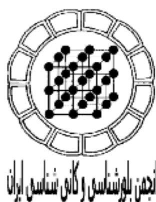
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال بیست و هشتم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۹۹، از صفحهٔ ۸۲۹ تا ۸۴۴



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی عناصر لانتانید ذخیره کائولن شترخسب، جنوب شرق تربت‌حیدریه، شمال‌شرق ایران

علی اکبر احمدی[1]، علی عابدینی*[1]، ساسان باقری[2]، علی اصغر کلاگری[3]

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۹/۳۰، نسخه نهایی: ۹۸/۱۲/۱۰)

چکیده: ذخیره کائولن شترخسب در ۷ کیلومتری جنوب‌شرق تربت‌حیدریه، استان خراسان رضوی، در شمال‌شرق ایران قرار دارد. این ذخیره بخشی از پهنه فلززایی خواف-کاشمر- بردسکن است. پیمایش‌های صحرایی و بررسی‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهند که این ذخیره فرآورده دگرسانی سنگ‌های آندزیتی ائوسن است. در این پژوهش نمونه‌های کائولن با روش‌های پراش پرتو X (XRD) و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی X (SEM-EDS) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) و وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شدند. بر اساس نتایج کانی شناسی، کائولینیت، ایلیت، هالویزیت، مونت‌موریلونیت، کوارتز، آلونیت، جاروسیت، ناتروجاروسیت، آلبیت، مسکوویت، هماتیت، پیریت، ژیپس، روتیل، گالن و باریت بیشترین فازهای کانیایی در این ذخیره هستند. هالویزیت در این ذخیره از نوع ۷ انگستروم است و به شکل‌های لوله‌ای و تخته‌ای دیده می‌شود. آلونیت دارای شکل‌های مکعبی دروغین و لوزی رخ است. الگوی توزیع عناصر خاکی نادر (REE) و نسبت‌های لانتانیدی بیانگر نقش موثر pH و تغییرات دمایی در گسترش این ذخیره هستند. ضرایب همبستگی بین عناصر نقش ارزنده رس‌ها، هماتیت، روتیل و کانی‌های فسفردار در تمرکز لانتانیدها را آشکار می‌سازند. کاهش بی‌هنجاری Ce در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ اولیه آندزیتی نشانگر کاهش گریزندگی اکسیژن طی گسترش فرایندهای کائولینیتی‌شدن در ذخیره شترخسب دارد.

واژه های کلیدی: *ذخیره کائولن؛ کانی‌های میزبان؛ زمین‌شیمی؛ عناصر خاکی نادر؛ شترخسب؛ تربت‌حیدریه.*

مقدمه

ایران دارای ذخایر فراوانی از کائولن است که بر اساس چگونگی پیدایش می‌توانند در یکی از دو گروه کانسارهای رسوبی (کانسارهای کائولن موجود در افق پرموتریاس ایران در شمال غرب و البرز مرکزی) و کانسارهای گرمابی قرار گیرند. با توجه به گسترش سنگ‌های آذرین اسیدی از پرکامبرین تا میوسن در نقاط مختلف کشور، ذخایر کائولن وابسته به فرآیندهای دگرسانی (گرمابی) از نظر پی‌جویی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردارند [۱]. ذخایر یاد شده به طور عمده فراورده دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی (چون ریولیت، آندزیت و داسیت) ترشیری هستند که اغلب در شمال، شمال غرب و شمال شرق کشور (مناطق گناباد، کاشمر، تربت حیدریه و سبزوار) گسترش یافته‌اند [۱].

ذخیره شترخسب از جمله ذخایر شاخص کائولن در شمال-شرق ایران است. این ذخیره در ۷ کیلومتری جنوب شرق شهر تربت‌حیدریه (استان خراسان رضوی) واقع بوده و جزئی از پهنه فلززایی خواف- کاشمر- بردسکن است. بر اساس تقسیمات پهنه‌های زمین‌ساختی ایران [۲]، این ذخیره بخشی از پهنه

*نویسنده مسئول، تلفن: ۳۲۹۷۲۱۳۴ (۰۴۴)، نمابر: ۳۲۷۷۶۷۰۷ (۰۴۴)، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

قطعه کویر بزرگ محسوب می‌شود (شکل ۱). تاکنون، کانی-شناسی و زمین‌شیمی این ذخیره بررسی نشده است. در این پژوهش، عوامل زمین‌شیمیایی اثرگذار بر تحرک، توزیع و تمرکز لانتانیدها، سهم فرآیندهای درونزاد و برونزاد در گسترش این سامانه گرمابی، نقش کانی‌ها در تحرک، توزیع و تمرکز لانتانیدها و دلایل رخداد بی‌هنجاری های Eu و Ce طی گسترش این ذخیره بررسی شده است.

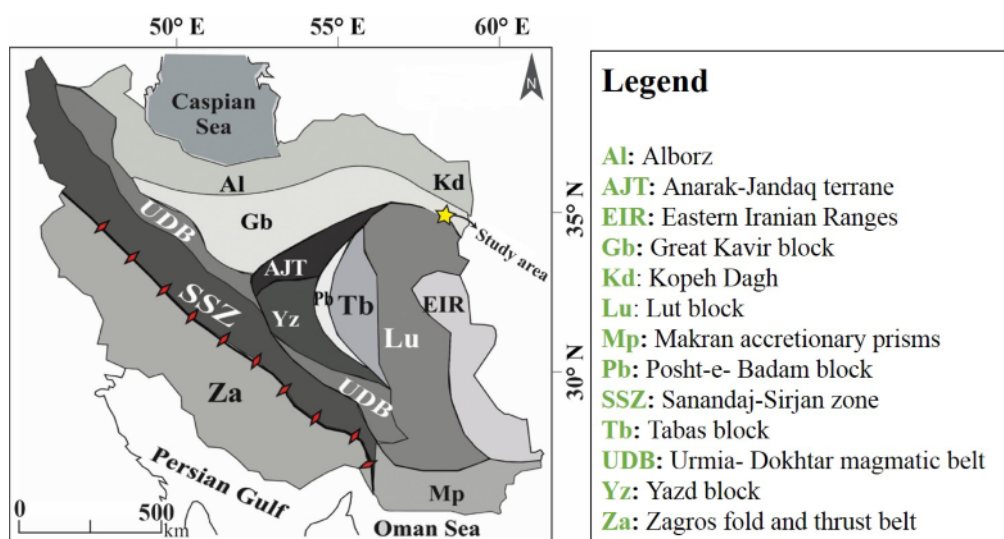
روش بررسی

این پژوهش در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام شد. در بخش صحرایی، نخست پیمایش‌هایی به منظور شناخت واحدهای سنگی موجود در منطقه، چگونگی گسترش ذخیره معدنی و ارتباط آن با سنگ‌های درونگیر صورت گرفت. سپس، تعداد ۴۰ نمونه از کائولن‌ها و سنگ‌های آتشفشانی درونگیر غیر دگرسان بر اساس تغییر در ویژگی‌های فیزیکی چون رنگ از محل سینه کارهای استخراجی برداشت گردید. ویژگی‌های میکروسکوپی سنگ‌های آتشفشانی وابسته به ذخیره کائولن با تهیه ۱۰ مقطع نازک و بررسی آنها توسط میکروسکوپ نوری قطبشی تعیین شدند. برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص در ذخیره کائولن و نوع کانی‌های رسی و نیز تعیین مقادیر عناصر اصلی، جزئی و خاکی نادر، نمونه به چند روش به شرح زیر تجزیه شدند.

پراش پرتو X (XRD)

به منظور شناسایی کلی کانی‌های تشکیل دهنده ذخیره و شناسایی تخصصی کانی‌های رسی، تعداد ۸ نمونه انتخاب و به روش پراش پرتوی x (XRD) با استفاده از دستگاه Philips Xpert با پرتوی Co-Ka با طول موج $1/79 A^{\circ}$ با شرایط ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر در آزمایشگاه پرتو X مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) بررسی شدند. تجزیه‌های XRD نمونه سنگ کل در گستره زاویه‌ای $2\theta = 4-70^{o}$ و سرعت زاویه‌ای ۱٫۲ درجه در دقیقه انجام گرفتند. پس از بررسی نتایج و شناسایی عمومی کانی‌های تشکیل دهنده ذخیره، به منظور شناسایی تخصصی کانی‌های رسی از بین ۸ نمونه تجزیه شده در مرحله پیش، چهار نمونه متفاوت انتخاب و به منظور افزایش شدت قله‌های ضعیف کانی-های رسی، تا حد امکان همه کانی‌های غیر رسی به روش‌های فیزیکی حذف گردیدند. پس از جداسازی کانی‌های رسی، شناسایی آنها برای نمونه‌های با اندازه کمتر از ۲ میکرون در گستره زاویه‌ای $2\theta = 4-35^{o}$ و سرعت زاویه‌ای ۱٫۲ درجه در دقیقه انجام شد.

حذف کانی‌های غیر رسی در کنار افزایش شدت قله‌های ضعیف رس‌ها، سبب حذف آثار منفی برخی از کانی‌های همراه چون پهن شدگی قله‌ها، افزایش زمینه، سیمان شدگی و عدم پراکندگی کانی‌های رسی می‌شود [۳]. از میان روش‌های متعدد حذف کانی‌های غیر رسی، به دلیل ماهیت و نوع زایش ذخیره مورد بررسی و همچنین نتایج تجزیه نمونه‌های سنگ کل، روش‌های مربوط به حذف مواد آلی و کربنات‌ها به کار رفتند و تنها حذف کانی‌های غیر رسی مانند کوارتز و فلدسپارکه در تجزیه نمونه‌های سنگ کل درصد قابل توجهی را نشان دادند، با استفاده از روش‌های فیزیکی سانتریفیوژ و تخلیه (ته نشینی) انجام شد.



شکل ۱ نقشه پهنه های ساختاری ایران [۲] که بر اساس آن ذخیره کائولن شترخسب بخشی از پهنه قطعه کویر بزرگ است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

میکروسکوپ الکترونی روبشی

بررسی‌های کانی‌شناسی تکمیلی با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM، برای سه نمونه) و الکترونی روبشی اثر میدان (FE-SEM، برای یک نمونه) انجام شد. بررسی‌های SEM با استفاده از میکروسکوپ مدل LEO۱۴۵۰ VP مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی x (EDS) ساخت کشور انگلستان در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران (کرج) انجام گردید. ولتاژ مصرفی دستگاه در زمان تصویربرداری ۱۲ تا ۲۰ کیلو ولت و ژرفای میدان ۱۱ تا ۲۳ میلی‌متر انتخاب شد. نمونه‌های مورد بررسی به صورت صفحه‌های کوچک نازک صیقلی آماده شدند و سطح آنها برای رسانا شدن با کربن پوشش داده شد. بررسی‌های FE-SEM نیز در آزمایشگاه مشخصه‌یابی پیشرفته مواد انجمن نفت دانشگاه تهران با دستگاه مدل FEI NOVA 450 ساخت کشور آمریکا انجام شد. ولتاژ مصرفی دستگاه در زمان تصویربرداری ۵ کیلوولت انتخاب گردید. نمونه پودری که کانی‌های رسی آن جداسازی و خالص‌سازی شده بود به مقدار لازم روی سطح صفحه‌ای با ابعاد حدود ۵ میلی‌متر مربع بوسیله چسب کربنی قرار گرفت و سپس برای رسانا شدن با طلا پوشانده شد.

تجزیه‌های گرمایی

افزون بر روش‌های یاد شده نمونه‌ها به دو روش وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی تفاضلی (DTA) نیز بررسی شدند. این بررسی‌ها برای ۳ نمونه که بخش رسی آنها با ذرات رس کمتر از ۲ میکرون به روش سانتریفوژ و تخلیه جدا شده بودند، تا دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۱۰درجه در دقیقه در جو هوا با استفاده از دستگاه مدل STA 409 PC LUXX ساخت شرکت NETZSCH در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام شد.

تجزیه زمین شیمیایی عناصر به دو روش ICP-AES و ICP-MS

پس از بررسی‌های کانی‌شناسی، تعداد ۱۱ نمونه از ذخیره کائولن و ۲ نمونه از سنگ‌های آذرین آتشفشانی درونگیر (سنگ‌های آندزیتی) برای تعیین مقادیر عناصر اصلی به روش طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و تعیین مقادیر عناصر جزئی و خاکی نادر به روش طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) به آزمایشگاه ALS Chemex کشور کانادا ارسال شدند. مقدار مواد فرار (LOI) هر ۱۳ نمونه در آزمایشگاه یاد شده بر اساس کاهش وزن یک گرم نمونه پس از گرمادهی در ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۹۰ دقیقه تعیین شد (جدول ۱).

نتایج و بحث

زمین‌شناسی

کمربند آتشفشانی نفوذی خواف- کاشمر- بردسکن با گسترشی با روند شرقی- غربی و کمی خمیدگی به سمت شمال، در شمال گسل درونه (گسل کویر بزرگ) جای دارد. این کمربند از یک سو تا افغانستان و از سوی دیگر تا بیارجمند ادامه دارد. کمربند نام برده، اغلب از سنگ‌های آتشفشانی اسیدی تا حدواسط و گاه مافیک به سن ترشیری تشکیل شده است. سنگ‌های غالب در این کمربند بیشتر ترکیبی در حد داسیت و آندزیت دارند [۴]. به دلیل جایگاه زمین‌ساختی ویژه، نوع و سن سنگ‌ها و ساختارهای زمین‌شناسی غالب و از همه مهتر نفوذ سنگ‌های گرانیتوئیدی با ترکیبی از گرانیت، گرانودیوریت و دیوریت به درون سنگ‌های آتشفشانی، کمربند یاد شده با تشکیل و گسترش ذخایر کائولن همراه بوده است.

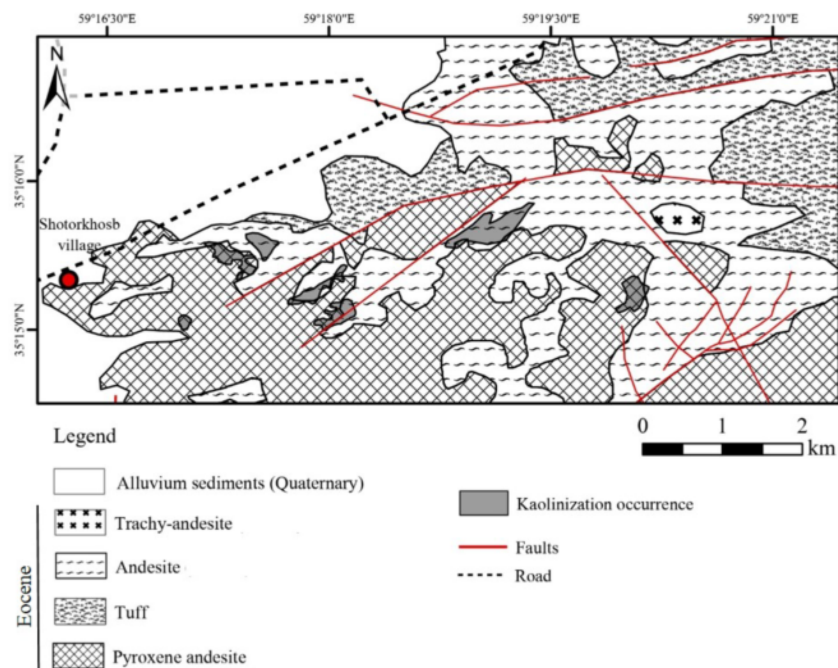
ذخیره کائولن شترخسب به عنوان یکی از ذخایر تشکیل شده در این کمربند، در مرکز نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ تربت حیدریه واقع بوده و به طور عمده از سنگ‌های آتشفشانی با ترکیب آندزیت، پیروکسن آندزیت و تراکی آندزیت همراه با توف تشکیل شده است (شکل ۲). سنگ‌های آتشفشانی یاد شده در نمونه دستی به رنگ خاکستری مایل به سیاه و گاهی قرمز و صورتی قابل مشاهده بوده و دارای ظاهری حفره‌دار هستند. دگرسانی گرمابی گسترده‌ای در این منطقه در ارتباط با واحدهای آتشفشانی دیده می‌شود. در پیمایش‌های صحرایی، دگرسانی‌های آرژیلیک، پروپلیتیک و سریسیتی در منطقه مورد بررسی قابل تشخیص هستند. تشکیل ذخیره کائولن شترخسب نیز در ارتباط با این پهنه‌های دگرسانی، به ویژه پهنه دگرسانی آرژیلیک است (شکل ۳ الف). بررسی‌های صحرایی نشان می‌دهد که تشکیل ذخیره کائولن به طور عمده در ارتباط با دگرسانی سنگ‌های آتشفشانی آندزیتی ائوسن است (شکل‌های ۳ ب و پ). به طور کلی، نمونه‌های دستی ذخیره کائولن شترخسب دارای رنگ سفید تا طوسی و کرم هستند که به دو صورت پودری نرم و سخت قطعه‌ای دیده می‌شوند. وجود رگچه‌هایی از اکسیدهای آهن و منگنز در برخی از سینه

کارهای استخراجی، سبب تغییر رنگ ماده معدنی در این ذخیره شده است (شکل‌های ۳ ت و ۴ الف). در بخش شرقی منطقه مورد بررسی، پوش‌سنگ‌های سیلیسی با ضخامتی متغیر از نیم تا سه متر بر ذخیره کائولن قابل مشاهده هستند (شکل ۴ ب). این سیماهای زمین شناسی اشاره به نقش موثر فعالیت‌های گرمابی در تشکیل این ذخیره دارند.

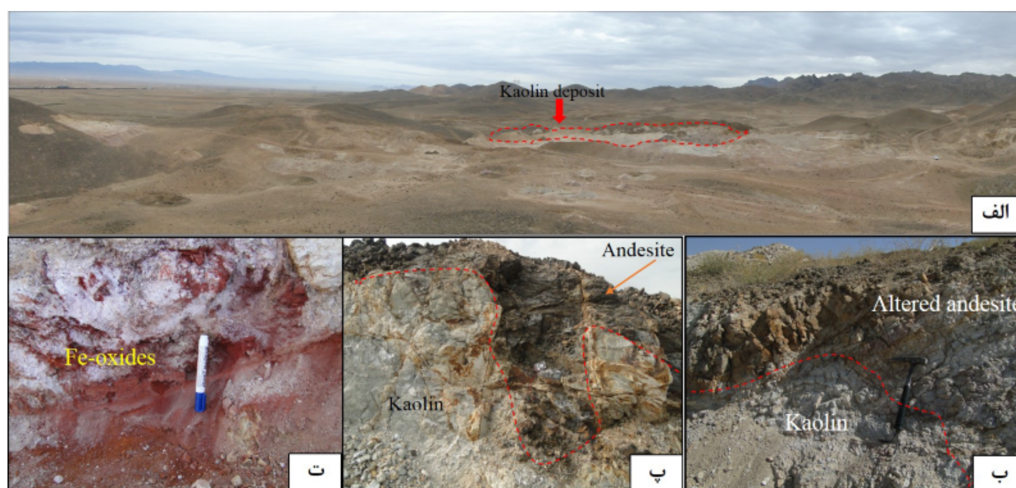
جدول ۱ نتایج تجزیه‌های شیمیایی به روش نمونه‌های کائولن و سنگ‌های آندزیتی منطقه شترخسب. ICP-AES برای اکسید عناصر اصلی (بر حسب درصد وزنی و به روش ICP-MS برای عناصر جزئی و خاکی نادر (بر حسب گرم برتن ppm).

		آندزیت		**نمونه های کائولن**											
	حدآشکارساز	SHK01	SHK02	SHK04	SHK06	SHK07	SHK08	SHK09	SHK10	SHK11	SHK12	SHK13	SHK14	SHK15
SiO_2	۰٫۰۱	۵۶٫۸۵	۵۹٫۷۰	۵۹٫۹۱	۶۲٫۷۹	۶۶٫۳۹	۵۶٫۴۵	۶۳٫۳۱	۶۲٫۸۹	۶۱٫۱۶	۶۰٫۱۱	۶۸٫۰۶	۶۵٫۴۸	۶۶٫۷۷
Al_2O_3	۰٫۰۱	۱۶٫۴۶	۱۶٫۹۸	۱۷٫۵۳	۱۷٫۵۳	۱۷٫۲۱	۱۷٫۷۲	۱۷٫۶۷	۱۷٫۲۶	۱۷٫۲۳	۱۷٫۹۳	۱۷٫۰۱	۱۷٫۱۴	۱۷٫۰۷
Fe_2O_3	۰٫۰۴	۶٫۸۱	۵٫۳۱	۹٫۲۲	۶٫۴۶	۴٫۱۸	۹٫۲۱	۳٫۴۹	۵٫۲۶	۷٫۱۶	۷٫۳۷	۳٫۲۸	۴٫۲۷	۳٫۷۸
MgO	۰٫۰۱	۴٫۸۴	۲٫۸۳	۰٫۵۸	۰٫۴۷	۰٫۱۹	۰٫۵۳	۰٫۶۳	۰٫۲۲	۰٫۵۶	۰٫۶۳	۰٫۷۷	۰٫۴۹	۰٫۶۳
CaO	۰٫۰۱	۶٫۲۳	۵٫۸۵	۰٫۱۲	۰٫۱۳	۰٫۱۱	۰٫۱۵	۰٫۱۳	۰٫۱۲	۰٫۱۲	۰٫۱۴	۰٫۰۸	۰٫۱۱	۰٫۰۹
Na_2O	۰٫۰۱	۳٫۶۹	۳٫۸۴	۰٫۲۳	۰٫۲۸	۰٫۲۲	۰٫۳۱	۰٫۳۴	۰٫۲۴	۰٫۲۳	۰٫۳۳	۰٫۱۶	۰٫۲۲	۰٫۱۸
K_2O	۰٫۰۱	۳٫۲۵	۳٫۴۱	۱٫۲۱	۱٫۳۸	۱٫۱۳	۱٫۵۱	۱٫۵۲	۱٫۲۵	۱٫۲۲	۱٫۶۱	۰٫۸۳	۱٫۰۴	۰٫۹۳
TiO_2	۰٫۰۱	۰٫۶۸	۰٫۷۰	۰٫۶۷	۰٫۶۸	۰٫۵۸	۰٫۸۲	۰٫۸۲	۰٫۵۷	۰٫۵۶	۰٫۸۹۰	۰٫۵۷	۰٫۵۷	۰٫۵۷
Cr_2O_3	۰٫۰۰۱	۰٫۰۶۸	۰٫۵۳۱	۰٫۰۸۴	۰٫۰۶۴	۰٫۰۴۲	۰٫۰۹۴	۰٫۰۳۳	۰٫۰۵۲	۰٫۰۷۳	۰٫۰۷۴	۰٫۰۳۲	۰٫۰۴۲	۰٫۰۳۷
P_2O_5	۰٫۰۱	۰٫۳	۰٫۳۱	۰٫۱۹	۰٫۱۹	۰٫۱۴	۰٫۲۳	۰٫۱۸	۰٫۱۱	۰٫۱۸	۰٫۲۳	۰٫۰۹	۰٫۰۹	۰٫۰۸
MnO	۰٫۰۱	۰٫۰۷	۰٫۰۹	۰٫۰۸	۰٫۱۲	۰٫۰۷	۰٫۱۱	۰٫۱۷	۰٫۲۳	۰٫۱۶	۰٫۰۷	۰٫۰۳	۰٫۱۳	۰٫۰۸
LOI	-	۰٫۷۱	۰٫۳۲	۱۰٫۱۶	۹٫۸۱	۹٫۶۵	۱۲٫۸۵	۱۱٫۴۸	۱۱٫۷۸	۱۱٫۲۵	۱۰٫۵۵	۹٫۰۷	۱۰٫۳۸	۹٫۷۵
مجموع	-	۹۹٫۹۵۸	۹۹٫۸۷۱	۹۹٫۹۸۴	۹۹٫۹۰۴	۹۹٫۹۱۲	۹۹٫۹۸۴	۹۹٫۷۷۳	۹۹٫۹۸۲	۹۹٫۹۰۳	۹۹٫۹۳۴	۹۹٫۹۸۲	۹۹٫۹۶۲	۹۹٫۹۶۷
Hf	۰٫۱	۱۰٫۱	۱۱٫۳	۱۸٫۷	۱۴٫۹	۱۱٫۳	۱۸٫۸	۸٫۵	۱۰٫۶	۱۴٫۳	۱۷٫۴	۶٫۳	۹٫۳	۷٫۱
Nb	۰٫۱	۹٫۶	۹٫۳	۱۲٫۹	۱۲٫۹	۱۱٫۱	۱۶٫۹	۱۶٫۲	۱۰٫۵	۱۰٫۵	۱۶٫۳	۱۰٫۲	۱۰٫۴	۱۰٫۳
Ta	۰٫۱	۰٫۷	۰٫۵	۱٫۳	۱٫۳	۰٫۸	۲٫۵	۱٫۹	۰٫۸	۰٫۸	۲٫۷	۰٫۷	۰٫۸	۰٫۷
Th	۰٫۲	۱۶٫۵	۱۵٫۴	۱۸٫۷	۱۵٫۱	۱۱٫۹	۱۷٫۸	۱۱٫۵	۱۰٫۱	۱۳٫۸	۱۸٫۲	۵٫۸	۸٫۳	۶٫۹
Zr	۰٫۱	۱۵۳٫۳	۱۵۵٫۶	۲۰۱٫۳	۱۹۱٫۷	۱۴۹	۲۱۰٫۳	۱۹۸٫۷	۱۵۱٫۱	۱۵۷٫۳	۲۱۴٫۳	۱۶۱٫۹	۱۵۶٫۵	۱۵۹٫۲
Y	۰٫۱	۳۲٫۱	۳۳٫۵	۳۹٫۸	۳۶٫۵	۲۶٫۶	۴۰٫۶	۲۶٫۸	۲۷٫۶	۳۲٫۵	۳۸٫۲	۲۵٫۸	۲۷٫۲	۲۸٫۵
La	۰٫۱	۲۷٫۸	۲۸٫۱	۳۵٫۶	۳۳٫۱	۲۶٫۱	۳۴٫۶	۲۷٫۸	۲۳٫۵	۰۲۸٫۷	۳۷٫۱	۱۵٫۲	۱۹٫۳	۱۷٫۲
Ce	۰٫۱	۵۱٫۸	۵۹٫۹	۴۹٫۱	۴۶٫۵	۳۵٫۱	۵۲٫۳	۴۸٫۲	۳۵٫۲	۴۲٫۳	۵۲٫۸	۲۲٫۵	۲۸٫۸	۲۵٫۷
Pr	۰٫۰۲	۵٫۳۸	۶٫۴۳	۸٫۳۳	۶٫۹۸	۴٫۸	۸٫۰۸	۷٫۴۸	۵٫۰۳	۶٫۳۴	۹٫۴۴	۳٫۴۹	۴٫۲۶	۳٫۸۷
Nd	۰٫۳	۲۲٫۳	۲۵٫۲	۳۱٫۵	۲۵٫۶	۱۶٫۷	۳۰٫۵	۲۸٫۳	۱۶٫۱	۲۴٫۳	۳۳٫۹	۱۲٫۳	۱۴٫۲	۱۳٫۳
Sm	۰٫۰۵	۴٫۰۵	۳٫۷۳	۵٫۵۰	۴٫۵۸	۲٫۴۵	۵٫۴۲	۵٫۴۴	۲٫۶۹	۴٫۴۵	۶٫۳۲	۲٫۵۴	۲٫۶۲	۲٫۵۸
Eu	۰٫۰۲	۱٫۰۷	۱٫۰۷	۱٫۳۷	۱٫۱۶	۰٫۶۷	۱٫۳۸	۱٫۱۴	۰٫۷۳	۱٫۲	۱٫۶۲	۰٫۷۱	۰٫۷۲	۰٫۷۲
Gd	۰٫۰۵	۳٫۶۱	۳٫۵۰	۵٫۰۸	۴٫۱۴	۲٫۰۱	۴٫۷۵	۴٫۸۹	۲٫۲۳	۴٫۱۸	۵٫۸	۲٫۳۳	۲٫۲۸	۲٫۳
Tb	۰٫۰۱	۰٫۵۷	۰٫۵۵	۰٫۸۳	۰٫۶۷	۰٫۳۴	۰٫۷۸	۰٫۸۳	۰٫۳۷	۰٫۷۴	۰٫۹۵	۰٫۴۲	۰٫۴۱	۰٫۴۳
Dy	۰٫۰۵	۴٫۰۱	۴٫۱۲	۴٫۴۴	۳٫۸۸	۱٫۸۶	۴٫۳۵	۴٫۸۸	۲٫۱۶	۴٫۳۲	۵٫۵۴	۲٫۷۱	۲٫۴۴	۲٫۵۸
Ho	۰٫۰۲	۰٫۷۸	۰٫۶۵	۰٫۹۷	۰٫۷۴	۰٫۴۱	۰٫۹	۱٫۰۳	۰٫۴۶	۰٫۸۸	۱٫۱۱	۰٫۵۱	۰٫۴۸	۰٫۵
Er	۰٫۰۳	۲٫۰۲	۲٫۲۳	۲٫۷۸	۲٫۳۶	۱٫۳	۲٫۶	۳٫۰۹	۱٫۴۲	۲٫۶۱	۳٫۰۲	۱٫۶۹	۱٫۵۶	۱٫۶۲
Tm	۰٫۰۱	۰٫۳۴	۰٫۳۱	۰٫۴۳	۰٫۳۷	۰٫۲۲	۰٫۴	۰٫۴۹	۰٫۲۲	۰٫۴	۰٫۴۸	۰٫۳۲	۰٫۲۷	۰٫۲۹
Yb	۰٫۰۵	۱٫۹۵	۲٫۰۳	۲٫۷۴	۲٫۳۹	۱٫۵۱	۲٫۵۹	۳٫۳	۱٫۵۷	۲٫۶۸	۲٫۹۸	۱٫۸۹	۱٫۷۳	۱٫۸۱
Lu	۰٫۰۱	۰٫۳۵	۰٫۳۲	۰٫۴۴	۰٫۴۰	۰٫۲۶	۰٫۴۳	۰٫۵۱	۰٫۲۷	۰٫۴۵	۰٫۴۸	۰٫۳۲	۰٫۲۹	۰٫۳۲
REE	-	۱۰۲٫۰۳	۱۳۸٫۱۴	۱۴۹٫۱۱	۱۳۲٫۸۷	۹۳٫۷۳	۱۴۹٫۰۸	۱۳۷٫۳۸	۹۱٫۹۵	۱۲۳٫۵۵	۱۶۱٫۵۴	۶۶٫۹۶	۷۹٫۳۶	۷۰٫۶۴
Eu/Eu*	-	۰٫۸۵	۰٫۹۰	۰٫۷۹	۰٫۸۱	۰٫۹۲	۰٫۸۳	۰٫۹۱	۰٫۹۱	۰٫۸۵	۰٫۸۱	۰٫۸۹	۰٫۹۰	۰٫۹۰
Ce/Ce*	-	۰٫۹۵	۱٫۰۳	۰٫۶۶	۰٫۷۰	۰٫۷۰	۰٫۷۲	۰٫۷۲	۰٫۷۲	۰٫۶۶	۰٫۶۶	۰٫۷۱	۰٫۷۳	۰٫۷۲
$(La/Yb)_N$	-	۹٫۶۱	۹٫۳۳	۸٫۷۶	۹٫۳۳	۱۱٫۶۵	۹٫۰۰	۱۰٫۰۹	۱۰٫۰۹	۷٫۲۲	۸٫۳۹	۵٫۴۲	۷٫۵۲	۶٫۴۰
$(LREE/HREE)_N$	-	۳٫۰۱	۳٫۳۷	۲٫۹۱	۳٫۰۶	۳٫۹۵	۳٫۰۵	۳٫۵۸	۳٫۵۸	۲٫۵۳	۲٫۷۹	۲٫۰۹	۲٫۷۷	۲٫۴۰

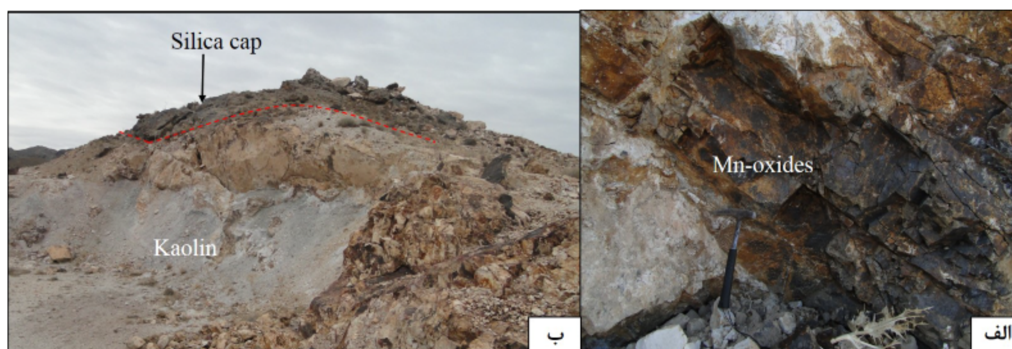
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]



شکل۲ نقشه زمین‌شناسی گستره کائولن شترخسب.



شکل۳ الف) نمایی از ذخیره کائولن شترخسب. دید به سمت شرق. ب و پ) ارتباط بین سنگ‌های آندزیتی و ماده معدنی کـائولن در محـل سـینه کارهای استخراجی. ت) حضور اکسیدهای آهن در نواحی کائولینیتی شده.



شکل۴ الف) حضور اکسیدهای منگنز در محل یکی از سینه کارهای استخراجی ذخیره شترخسب. ب) حضور پوش سـنگ سیلیسـی روی ذخیـره کائولن، دید به سمت شمال‌شرق.

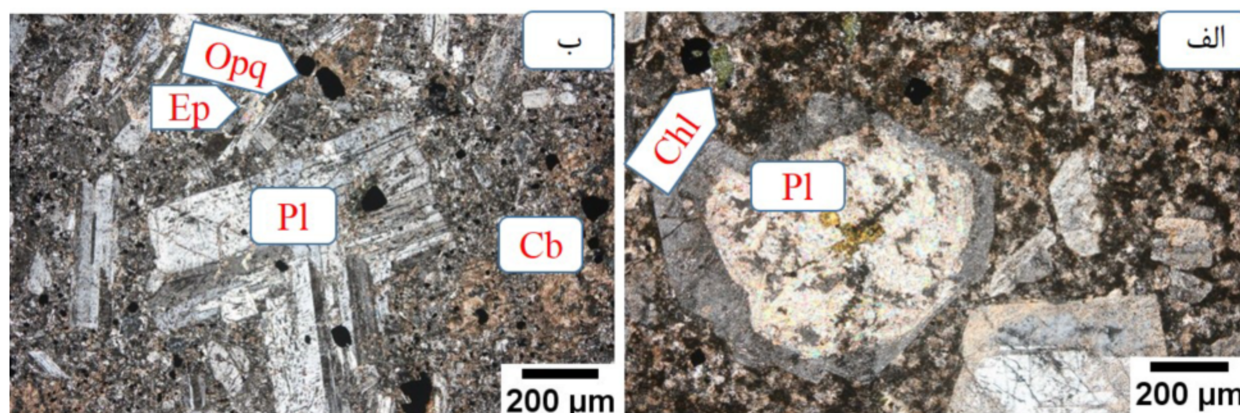
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

سنگ‌نگاری سنگ‌های آندزیتی

بررسی‌های میکروسکوپی نشان می‌دهند که سنگ‌های آندزیتی شیشه بلورین و متوسط دانه بوده و شامل بافت پورفیری هستند. در این سنگ‌ها کانی‌های پلاژیوکلاز، فلدسپار قلیایی، آمفیبول، بیوتیت و کوارتز به خوبی دیده می‌شوند. زمینه این سنگ‌ها مخلوطی از بلورهای ریز پلاژیوکلاز، شیشه، کانی‌های تیره و رسی است. پلاژیوکلازها با زاویه خاموشی (۲۵ تا ۳۰ درجه) از نوع آندزین هستند که اغلب به صورت درشت بلورهای شکل‌دار تا نیمه شکل‌دار (شکل ۵ الف) با ماکل چندریخت دیده می‌شوند. این کانی حدود ۶۰ درصد ترکیب کانی‌شناسی سنگ را شامل می‌شود. برخی از درشت بلورهای پلاژیوکلاز دارای منطقه‌بندی و بافت غربالی هستند. سریسیتی-شدن پلاژیوکلازها در این سنگ‌ها رایج بوده و در برخی درشت بلورها، سریسیتی‌شدن در مرکز بلور شدیدتر است. تبدیل پلاژیوکلازها به کانی‌های کربناتی نیز در برخی از مقاطع دیده می‌شود (شکل ۵ ب). فلدسپارهای قلیایی حدود ۴ تا ۵ درصد سنگ را تشکیل می‌دهند. در این سنگ‌ها، هورنبلند اپاسیتی شده و حدود ۴ تا ۶ درصد سنگ را شامل می‌شود. این کانی ریزبلور بوده و در اثر دگرسانی به کلریت تبدیل شده است. بیوتیت‌ها به صورت شکل‌دار و نیمه شکل‌دار و با اندازه ۰٫۵ تا ۱٫۵ میلی‌متر در این سنگ‌ها دیده می‌شوند که در اثر عملکرد فرآیندهای دگرسانی به کلریت، کربنات و اکسیدهای آهن تبدیل شده‌اند. تبدیل هورنبلند و بیوتیت به کلریت زمینه‌ای سبز رنگ به سنگ‌های آندزیتی داده است.

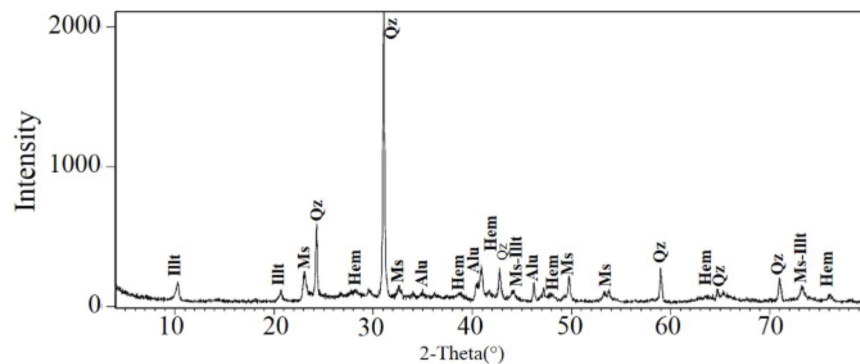
بررسی‌های کانی‌شناسی

نتایج XRD برای نمونه‌های سنگ کل کانی‌های کوارتز، کلسیت، موسکویت، ژیپس، هماتیت، آلبیت، آلونیت، ایلیت، کائولینیت، مونت موریلونیت، جاروسیت و ناتروجاروسیت را نشان داد (شکل ۶). کانی‌های رسی شناسایی شده بر این اساس، در نمونه‌های خالص شده شامل ایلیت، کائولینیت، هالویزیت و مونت‌موریلونیت است. اعضای گروه ایلیت برپایه قله (۰۰۱) با فاصله بین صفحه‌ای ۱۰ انگستروم و قله (۰۰۳) با فاصله بین صفحه‌ای ۳٫۳ انگستروم مشخص می‌شوند [۶]. در نمونه مورد بررسی، کانی ایلیت با سه قله (۰۰۱)، (۰۰۲) و (۰۰۳) به ترتیب با فاصله‌های بین صفحه‌ای ۹٫۹۵، ۵٫۰۳ و ۳٫۳۳ انگستروم در موقعیت‌های زاویه‌ای (2θ) ۱۰٫۳۲، ۲۰٫۴۸ و ۳۱٫۰۹ درجه مشخص شد (شکل ۷ الف) و تنها تیمار گرمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد سبب افزایش شدت قله (۰۰۱) گردیده است که علت آن می‌تواند از دست دادن آب و برگشت مجدد این کانی به میکا باشد [۷]. هالویزیت بوسیله روش‌های متعددی چون XRD، تجزیه گرمایی، طیف‌سنجی رامان و میکروسکوپ‌های الکترونی قابل شناسایی است. تشخیص بین هالویزیت ۷ انگستروم و بقایای نامنظم کائولینیت بسیار مشکل است، بویژه اگر با هم مخلوط باشند. شناسایی هالویزیت ۱۰ انگستروم از قله XRD شدید ۱۰٫۱ انگستروم آن آسان است.



شکل۵ تصاویر میکروسکوپی از سنگ‌های آندزیتی منطقه شترخسب (در نور قطبیده متقاطع، XPL): الف) درشت بلورهای پلاژیوکلاز همراه با کلریت که فرآورده دگرسانی کانی‌های فرومنیزین است. ب) بافت پورفیری همراه با درشت بلورهای پلاژیوکلاز و کربنات‌ها، اپیدوت، و کانی‌های تیره. نشانه های اختصاری به کار رفته (Pl: پلاژیوکلاز، Chl: کلریت، Ep: اپیدوت، Opq: کانی تیره و Cb: کربنات برگرفته از مرجع [۵] هستند.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]



شکل ۶ الگوی XRD نمونه SHK08 پیش از حذف کانی‌های غیر رسی. نشانه‌های اختصاری به کار رفته (Ms: مسکوویت، Illt: ایلیت، Qz: کوارتز، Alu: آلونیت و Hem: هماتیت) برگرفته از مرجع [۵] هستند.

شکل۷ الگوهای XRD نمونه‌های کائولن با تیمارهای مختلف: الف) نمونه GH-6، ب) نمونه SHK-07 و پ) نمونه SHK-57. نشانه‌های اختصاری به کار رفته (Jrs: جاروسیت، Ms: مسکوویت، Illt: ایلیت، Qz: کوارتز، Gp: ژیپس، Hal: هالویزیت، Alu: آلونیت، Mnt: مونت‌موریلونیت، Kln: کائولینیت و Ab: آلبیت) برگرفته از مرجع [۵] هستند.

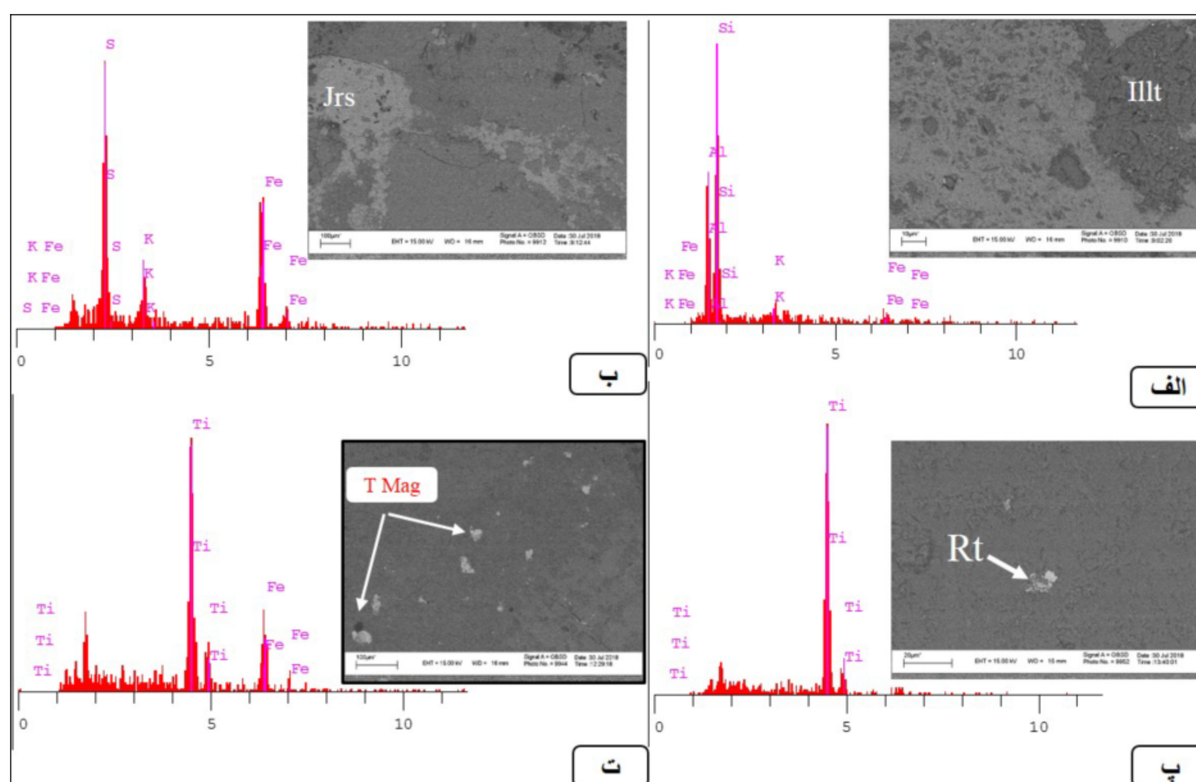
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

شناسایی هالویزیت ۷ انگستروم به دلیل الگوی پراش یکسان آن با کائولینیت به این ترتیب قدری پیچیده است [۸] و اغلب بسته به عوامل مختلفی چون شکل و اندازه بلور پراش بسیار گسترده و ضعیفی در ۷٫۲ تا ۷٫۶ انگستروم از خود نشان می‌دهد [۹]. در نمونه مورد بررسی، کانی هالویزیت با قله‌های ۷٫۳۱ و ۳٫۵۷ انگستروم به ترتیب در موقعیت زاویه‌ای (2θ) ۱۴٫۰۵ و ۲۹ درجه مشخص شد و از آنجا که شدت قله‌های نزدیک به ۷٫۲ و ۳٫۵۸ انگستروم بر اثر تیمار اتیلن گلیکول به ترتیب کاهش و افزایش یافت، وجود هالویزیت ۷ انگستروم را در نمونه مورد بررسی تایید شد [۱۰] (شکل ۷ ب). اغلب وجود مونت‌موریلونیت در نمونه‌های کائولن در گستره ۴ تا ۱۰ درجه مشخص می‌شود [۱۰]. با توجه به شکل ۷ پ، قله‌های مربوط به مونت‌موریلونیت در نمونه مورد بررسی بین ۴ تا ۱۰ درجه هستند و از طرفی، تیمار اتیلن گلیکول سبب افزایش فاصله‌های بین صفحه‌ای (d) در کانی مونت‌موریلونیت شده و قله‌های آن را جا به جا کرده است. این امر در کنار افت قله آن در تیمار گرمایی ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد از شاخص‌های این کانی محسوب می‌شود [۱۱]. جابجایی قله‌ها در نمونه تیمار شده با اتیلن گلیکول نسبت به نمونه خشک شده در هوا دلیل محکمی بر وجود این کانی در نمونه مورد بررسی است. در شکل ۵ پ، کانی کائولینیت با دو قله ۷٫۱۵ و ۳٫۵۷ انگستروم مشخص شده که به ترتیب با قله‌های استاندارد (۰۰۱) و (۰۰۲) این کانی همخوانی دارد. تیمار اتیلن گلیکول باعث کاهش شدت قله (۰۰۱) و افزایش d آن شده است (شکل ۷ پ). شدت قله (۰۰۲) کانی کائولینیت در نمونه تیمار شده با اتیلن گلیکول نسبت به نمونه خشک شده در هوا کاهش نشان می‌دهد و d آن تقریبا ثابت است. از آنجاکه این قله در تیمار گرمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش شدت داشته و در تیمار گرمایی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل از دست دادن آب و تبدیل شدن به حالت بی‌شکل از بین رفته است، می‌توان گفت که فاز کانیایی یاد شده مربوط به کائولینیت است.

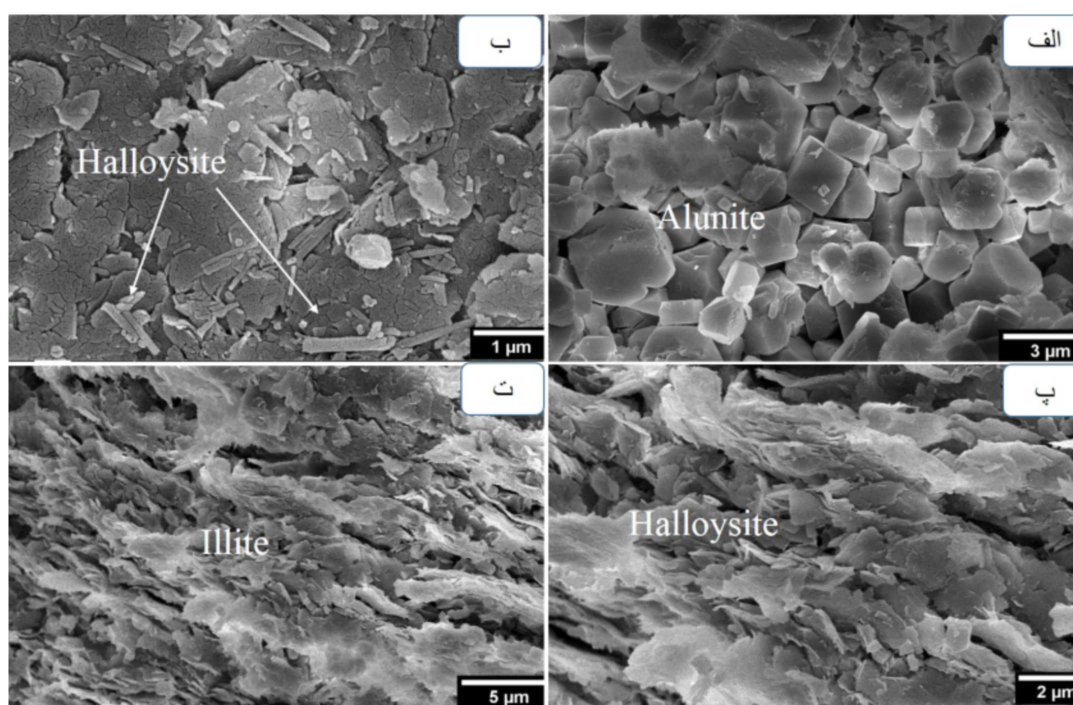
نتایج XRD نمونه SHK14 حضور کانی‌های کوارتز، ایلیت، آلونیت، مسکوویت، هماتیت و جاروسیت را نشان می‌دهد. تجزیه نقطه‌ای EDS نمونه مورد بررسی وجود کانی ایلیت و جاروسیت را تایید کرد (شکل‌های ۸ الف و ب)، به طوری که بخش عمده نمونه از جاروسیت تشکیل شده است (شکل ۸ ب). عناصر اصلی در ایلیت شامل آلومینیوم، سیلیس و پتاسیم، در ناتروجاروسیت شامل پتاسیم، آهن و گوگرد و در جاروسیت شامل گوگرد، آهن و پتاسیم هستند. الگوی XRD نمونه GH-6 نیز وجود کانی‌های ژیپس، کوارتز، ایلیت و ناتروجاروسیت در ذخیره شترخسب را نشان می‌دهد. طیف EDS این نمونه نیز نشان دهنده وجود کانی‌های کوارتز، ایلیت، ناتروجاروسیت، روتیل، تیتانومگنتیت، باریت و گالن است (شکل‌های ۸ پ و ت).

حضور کانی‌های ایلیت، آلونیت، هالویزیت و مونت‌موریلونیت براساس نتایج XRD نمونه SHK-07 مشخص شد. بررسی تصاویر FE-SEM نیز وجود گستره‌ای از کانی‌های رسی با شکل‌های متفاوت را آشکار کرد که عبارتند از آلونیت‌های خود شکل مکعبی (شکل ۹ الف)، هالویزیت‌های لوله‌ای و تخته‌ای شکل (شکل‌های ۹ ب و پ) و صفحه‌های کوچک ایلیت (شکل ۹ ت). ریختار کانی هالویزیت به شرایط تبلور و پیدایش زمین‌شناسی آن وابسته است [۱۲]. برخی پژوهشگران بر این باورند که هالویزیت‌های لوله‌ای شکل برآمده از کانی‌های بلورین مانند فلدسپار و میکا هستند. هالویزیت‌های تخته‌ای شکل نیز از محیط‌های زمین‌شناسی متفاوتی چون خاک‌های ناشی از خاکسترهای آتشفشانی، آذرآواری‌های هوازده، لاتریت‌ها و سنگ‌های آذرین درونی فلسیک با دگرسانی گرمابی شکل گرفته‌اند. مقدار آهن موجود در سامانه، در زمان تشکیل این کانی‌ها بر شکل آنها اثر می‌گذارد. هالویزیت‌های با شکل‌های صفحه‌ای یا تخته‌ای همیشه شامل آهن به نسبت زیاد و هالویزیت‌های با شکل لوله‌ای به نسبت فقیر از آهن هستند. غلظت بالای آهن محیط سبب افزایش هسته‌گذاری و تشکیل هالویزیت لوله‌ای کوتاه شده [۱۳] و با افزایش مقدار آهن، شعاع هالویزیت‌های لوله‌ای و کره‌ای شکل افزایش می‌یابد. هالویزیت‌های لوله‌ای در نمونه مورد بررسی طولی بین ۲۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر و قطر ۵۰ تا ۱۲۰ نانومتر دارند. لوله‌های بلند هالویزیت (یعنی با طول بیش از ۱ میکرومتر) نسبت SiO_2/Al_2O_3 پایینی دارند [۱۴، ۱۵]. بلورهای آلونیت در نمونه مورد بررسی دارای شکل‌های مکعبی دروغین و لوزی رخ هستند و اندازه آنها از ۵۰۰ تا ۱۸۰۰ نانومتر متغیر است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]



شکل۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌های EDS از الف) کانی ایلیت (Illt)، ب) کانی جاروسیت (Jrs)، پ) کانی روتیل (Rt) و ت) کانی تیتانومگنتیت (T Mag).



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی از الف) بلورهای خود شکل و مکعبی آلونیت، بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر. ب) بلورهای تخته-ای هالویزیت، بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ برابر. پ) بلورهای لوله‌ای شکل هالویزیت در زمینه‌ای از بلورهای تخته‌ای شکل هالویزیت، بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر و ت) بلورهای ورقه‌ای کوچک با لبه‌های منحنی ایلیت، بزرگنمایی ۲۵۰۰۰ برابر.

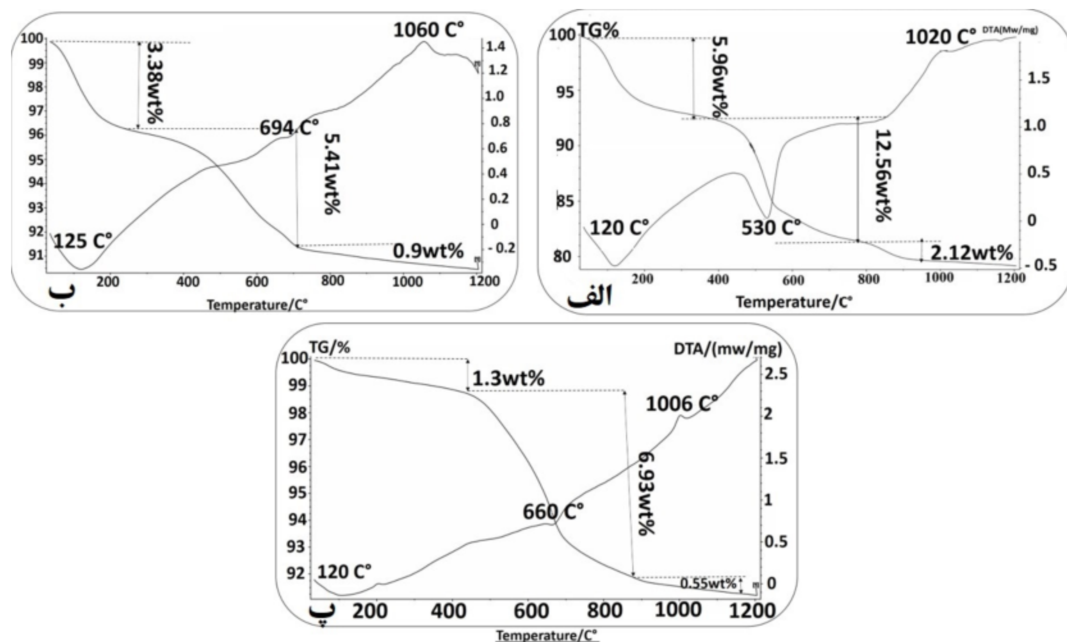
[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

براساس تجزیه‌های گرمایی DTA و TGA کائولینیت در دماهای کمتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کمی آب از دست می‌دهد. این کانی در دمای حدود ۵۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با تشکیل متاکائولن، قله گرماگیر دوم را نشان می‌دهد و تنها قله گرمازای این کانی در گستره دمایی ۹۲۵ تا ۹۸۵ درجه سانتی‌گراد با تبدیل متاکائولن به اسپینل خود را نشان می‌دهد [۱۶]. هالویزیت در دمای ۴۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با انجام یک واکنش آب‌زدایی و ایجاد یک قله گرماگیر در نمودار DTA خود را نشان داد در دمای ۵۳۰ تا ۵۹۰ درجه سانتی‌گراد نیز قله گرماگیر دیگری رخ می‌دهد که دلیل آن از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل و تبدیل آن به متاهالویزیت است. این کانی در دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با قله گرمازای کوچکی که ناشی از تبدیل هالویزیت بی‌شکل به شکل بلورین است، مشخص می‌شود [۱۶]. در نمودار DTA نمونه SHK-07، دو قله گرماگیر به ترتیب در دماهای حدود ۱۲۰ و ۵۳۱ درجه سانتی‌گراد و یک قله گرمازای کوچک در دمای ۱۰۲۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود (شکل ۱۰ الف) که با قله‌های مربوط به کانی هالویزیت همخوانی دارد. این یافته‌ها با نتایج XRD که فاز اصلی کانیایی در نمونه SHK-07 را هالویزیت نشان می‌دهد، همخوانی کامل دارد. در نمودار TGA مربوط به کانی هالویزیت، دو مرحله کاهش وزن دیده می‌شود که در هر مرحله، مقدار کاهش وزن حدود ۱۱٫۸ درصد است. مرحله اول در ارتباط با از دست دادن مولکول‌های آب همراه با این کانی و مرحله دوم نیز منطبق بر قله دوم گرماگیر و از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل (OH) و تشکیل متاهالویزیت است. در نمودار TGA نمونه SHK-07 نیز افت وزنی حدود ۲۰٫۶۴ درصد دیده می‌شود که با دو قله گرماگیر نمودار DTA (شکل ۱۰ الف) منطبق است و کاهش وزن در دو مرحله تقریبا" با مقدار کاهش وزن در کانی هالویزیت همخوانی دارد. نمودار DTA مربوط به نمونه SHK-53 نخستین قله گرماگیر را در دمای ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد و دومین قله گرماگیر را در دمای ۶۹۴ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. قله گرماگیر در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ویژه کانی ایلیت بوده و دلیل آن از دست دادن آب جذب شده سطحی است. نمودار TGA مربوط به این نمونه کاهش وزنی معادل ۳٫۳۸ درصد وزنی را نشان می‌دهد (شکل ۱۰ ب). قله گرماگیر دوم این نمونه در دمای حدود ۶۹۴ درجه سانتی‌گراد رخ داده که با کاهش وزنی معادل ۵٫۴۱ درصد وزنی همراه بوده است. قله گرمازای کوچکی نیز در دمای حدود ۱۰۶۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که با کاهش وزن کمی همراه است.

نمودار DTA نمونه SHK-56 دو قله گرماگیر به ترتیب در ۱۲۰و ۶۶۰ درجه سانتی‌گراد و یک قله گرمازا در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد (شکل ۱۰ ب). از آنجا که براساس نتایج XRD این نمونه، فازهای رسی کائولینیت و ایلیت شناسایی شدند، قله گرماگیر نخست ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، می‌تواند مربوط به کانی ایلیت به عنوان دومین فاز کانیایی اصلی در این نمونه باشد. دمای از دست دادن گروه‌های هیدروکسیل برای دیکیت و ناکریت حدود ۶۸۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۷]. در نمونه مورد بررسی، قله گرماگیر دوم در ۶۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به کانی دیکیت از زیر گروه کائولینیت‌ها به دلیل تبدیل آن به ماده غیربلورین متادیکیت باشد. قله گرمازای این نمونه در دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ظاهر شده که بیانگر تبدیل فاز بی‌شکل متادیکیت به فاز بلورین مولیت است [۱۷]. با توجه به نمودار TGA (شکل ۱۰ پ) مربوط به این نمونه، مقدار کاهش وزن حدود ۸٫۷۸ درصد محاسبه شد که در سه مرحله رخ داه است. بخش عمده کاهش وزن با قله گرماگیر دوم همراه است. در هر حال به نظر می‌رسد که مخلوط شدن کانی‌های زیر گروه کائولینیت و ایلیت باعث گستردگی این قله گرمایی شده است.

با توجه به نتایج کانی‌شناسی به دست آمده از روش‌های مختلف، حضور کانی‌های کوارتز، ایلیت، کائولینیت، هالویزیت، مونت‌موریلونیت، آلونیت، جاروسیت، ناتروجاروسیت، آلبیت، مسکوویت، هماتیت، تیتانومگنتیت، مگنتیت، ژیپس، روتیل، گالن و باریت در ذخیره کائولن شترخسب قطعی است. حضور فازهای کانیایی آلونیت، جاروسیت، باریت، ژیپس و گالن نشان می‌دهد که فعالیت یون سولفات در سیال‌های دگرسان کننده بالا بوده است [۱۸].

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]



شکل ۱۰ نمودارهای DTA-TG A برای الف) نمونه SHK07، ب) نمونه SHK-53 و پ) نمونه SHK-56.

عوامل کنترل‌کننده توزیع، تحرک و غنی‌شدگی لانتانیدها طی کائولینیتی‌شدن

زمین‌شیمی تغییرات جرم از بهترین روش‌ها برای بررسی درجه تحرک عناصر طی فرآیندهای دگرسانی محسوب می‌شود. در این پژوهش، برای محاسبه تغییرات جرم عناصر خاکی نادر (REE) طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیتی ائوسن در منطقه شترخسب از روش زمین‌شیمی عنصر کم‌تحرک [۱۹] و از رابطه زیر استفاده شد:

$$\%\Delta\mu = \{(X/I)_{Kaolin}/(X/I)_{Andesite} - 1\} \times 100 \qquad (۱)$$

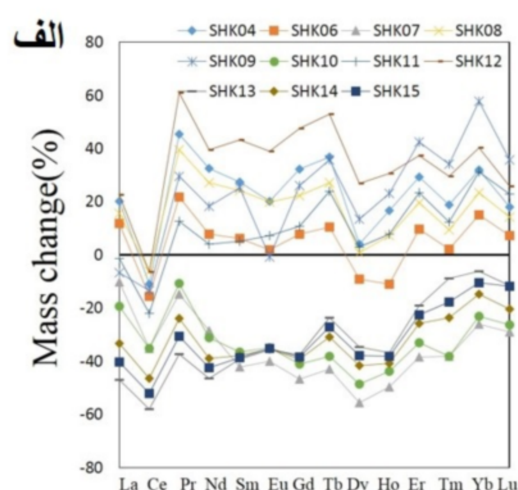
در این رابطه، X مقدار عنصر مورد نظر برای محاسبه مقدار تغییر جرم و I مقدار عنصر شاخص کم‌تحرک انتخاب شده برای محاسبات است. با توجه به نتایج تجزیه شیمیایی نمونه‌ها (جدول ۱)، از بین عناصر کم‌تحرکی چون Al، Ti، Zr، Hf و Nb، عنصر Al به دلیل گستره تغییرات کمتر به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرک برای محاسبه تغییرات جرم انتخاب شد. در این محاسبات، مقادیر مثبت و منفی به دست آمده به ترتیب نشان دهنده کاهش و افزایش جرم REEها طی گسترش ذخیره کائولن شترخسب است. نتایج این محاسبات در جدول ۲ ارائه و در شکل ۱۱ الف نمایش داده شده است. بر این اساس، در همه نمونه‌های کائولن، Ce با کاهش جرم همراه شده است. در کل، بر اساس این الگو می‌توان نمونه‌های کائولن ذخیره شترخسب را به دو گروه تقسیم کرد. گروه نخست نمونه‌هایی هستند که عناصر خاکی‌نادر سبک (LREE) و هم عناصر خاکی‌نادر سنگین (HREE) طی کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیتی دستخوش شستشو شده‌اند. دسته دوم نمونه‌های کائولنی هستند که همه LREEها و HREEها (به جز Ce در همه نمونه‌ها، Dy و Ho در یک نمونه و La در برخی از نمونه‌ها) طی گسترش فرایندهای کائولینیتی شدن دستخوش افزایش جرم شده‌اند. به عبارت بهتر می‌توان چنین گفت که گسترش ذخیره کائولن شترخسب طی دگرسانی سنگ‌های آندزیتی با کاهش و افزایش جرم REEها همراه بوده است.

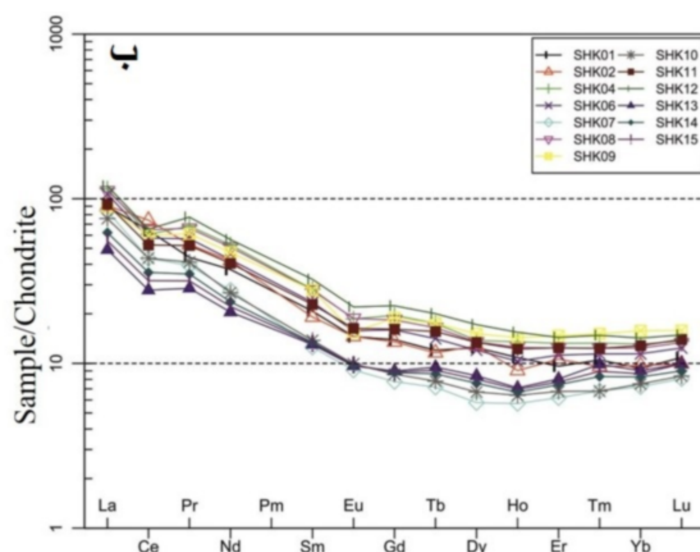
الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده نسبت به کندریت [۲۰] نشانگر جدایش و غنی‌شدگی ضعیف LREEها نسبت به HREEها در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های اولیه آندزیتی است (شکل ۱۱ ب). مهمترین نکته قابل توجه در این الگو می‌تواند کاهش و افزایش مقادیر REEها در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ‌های اولیه آندزیتی باشد. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که LREEها نسبت به HREEها تحرک کمتری دارند و این امر عامل غنی‌شدگی LREEها در پهنه‌های آرژیلیک است [۲۱]. در ذخیره کائولن شترخسب، حضور کانی‌هایی چون کائولینیت و هماتیت که توانایی تثبیت LREEها را در ساختار بلوری خود دارند [۲۲]، سبب تفکیک و غنی‌شدگی (هر چند ضعیف) LREEها نسبت به HREEها شده است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

جدول۲ تغییرات جرم عناصر خاکی نادر با فرض Al به عنوان عنصر شاخص کم‌تحرک در نمونه‌های ذخیره کائولن شترخسب (برحسب درصد).

	SHK04	SHK06	SHK07	SHK08	SHK09	SHK10	SHK11	SHK12	SHK13	SHK14	SHK15
La	۲۰٫۲۴	۱۱٫۷۹	-۱۰٫۲۰	۱۵٫۶۱	-۶٫۸۴	-۱۹٫۳۸	-۱٫۳۷	۲۲٫۵۱	-۴۷٫۰۹	-۳۳٫۳۲	-۴۰٫۳۴
Ce	-۱۰٫۹۹	-۱۵٫۷۱	-۳۵٫۱۹	-۶٫۲۱	-۱۳٫۳۲	-۳۵٫۱۹	-۲۱٫۹۸	-۶٫۴۲	-۵۷٫۹۶	-۴۶٫۶۰	-۵۲٫۱۵
Pr	۴۵٫۳۸	۲۱٫۸۲	-۱۴٫۶۶	۳۹٫۵۰	۲۹٫۵۱	-۱۰٫۸۳	۱۲٫۵۷	۶۱٫۰۷	-۳۷٫۲۲	-۲۳٫۹۵	-۳۰٫۶۳
Nd	۳۲٫۶۳	۷٫۷۹	-۲۸٫۳۷	۲۷٫۰۴	۱۸٫۲۱	-۳۱٫۱۴	۴٫۰۹	۳۹٫۵۵	-۴۶٫۶۲	-۳۸٫۸۴	-۴۲٫۴۹
Sm	۲۷٫۵۱	۶٫۱۸	-۴۲٫۱۴	۲۴٫۳۱	۲۵٫۱۲	-۳۶٫۶۵	۴٫۹۶	۴۳٫۲۵	-۳۹٫۳۱	-۳۷٫۸۷	-۳۸٫۵۷
Eu	۲۰٫۲۲	۱٫۷۹	-۴۰٫۱۱	۱۹٫۸۰	-۰٫۷۵	-۳۴٫۹۳	۷٫۱۳	۳۸٫۹۸	-۳۵٫۷۹	-۳۵٫۳۷	-۳۵٫۱۱
Gd	۳۲٫۱۳	۶٫۷۸	-۴۶٫۷۴	۲۲٫۲۲	۲۶٫۱۸	-۴۱٫۰۹	۱۰٫۶۱	۴۷٫۴۹	-۳۷٫۵۴	-۳۹٫۳۴	-۳۸٫۵۶
Tb	۳۶٫۷۲	۱۰٫۳۶	-۴۲٫۹۵	۲۷٫۱۱	۳۵٫۶۴	-۳۸٫۰۹	۲۴٫۰۲	۵۳٫۰۰	-۲۳٫۶۰	-۳۰٫۹۲	-۲۷٫۲۵
Dy	۳٫۹۶	-۹٫۱۴	-۵۵٫۶۳	۰٫۷۶	۱۳٫۳۶	-۴۸٫۶۳	۲٫۹۱	۲۶٫۸۰	-۳۴٫۶۰	-۴۱٫۵۶	-۳۷٫۹۶
Ho	۱۶٫۷۶	-۱۰٫۹۰	-۴۹٫۷۲	۷٫۱۸	۲۳٫۰۰	-۴۳٫۷۵	۷٫۷۷	۳۰٫۶۴	-۳۶٫۷۲	-۴۰٫۹۰	-۳۸٫۱۸
Er	۲۲٫۲۹	۹٫۷۰	-۳۸٫۴۴	۱۹٫۵۶	۴۲٫۴۹	-۳۲٫۹۶	۲۳٫۴۳	۳۷٫۲۴	-۱۹٫۰۴	-۲۵٫۸۳	-۲۲٫۶۶
Tm	۱۸٫۷۵	۲٫۱۸	-۳۸٫۱۱	۹٫۲۸	۳۴٫۲۴	-۳۸٫۲۹	۱۲٫۳۸	۲۹٫۶۰	-۸٫۹۲	-۲۳٫۷۳	-۱۷٫۷۵
Yb	۳۱٫۹۳	۱۵٫۰۸	-۲۵٫۹۳	۲۳٫۳۷	۵۷٫۶۴	-۲۳٫۲۱	۳۱٫۲۹	۴۰٫۲۹	-۶٫۲۱	-۱۴٫۸۰	-۱۰٫۴۹
Lu	۱۸٫۰۴	۷٫۳۰	-۲۸٫۹۵	۱۴٫۱۲	۳۵٫۷۳	-۲۶٫۴۳	۲۲٫۸۲	۲۵٫۸۹	-۱۱٫۵۲	-۲۰٫۴۳	-۱۱٫۸۳





شکل ۱۱ الف) الگوی تغییرات جرم عناصر خاکی نادر طی کائولینیتی شدن سنگ‌های آندزیتی در شترخسب. ب) الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده به کندریت [۲۴] در نمونه‌های کائولن و سنگ‌های آندزیتی منطقه شترخسب.

نتایج نشان می‌دهد که نسبت‌های $(La/Yb)_N$ و $(LREE/HREE)_N$ در نمونه‌های کائولن به ترتیب گستره تغییراتی بین ۵٫۴۲ تا ۱۱٫۶۵و ۲٫۰۹ تا ۳٫۹۵ را دارا هستند. نسبت‌های یاد شده در سنگ‌های آندزیتی به ترتیب در گستره‌ای از ۹٫۳۳ تا ۹٫۶۱ و ۳٫۰۱ تا ۳٫۳۷ تغییر می‌کنند. مقایسه این نسبت‌ها به روشنی نشان می‌دهد که REEها طی تشکیل ذخیره شترخسب دچار جدایش شده‌اند، به طوری که این نسبت‌ها هر دو روند افزایشی و کاهشی را طی کائولینیتی‌شدن تجربه نموده‌اند. اغلب جدایش LREEها از HREEها طی دگرسانی وابسته به عواملی چون تغییرات pH محیط، فراوانی یون سولفات، تغییرات دمای سیال دگرسان کننده و درجه پایداری لیگاندهای حمل کننده است [۱۸، ۲۳]. با توجه به وجود دو روند کاهشی و افزایشی برای REEها طی کائولینیتی‌شدن در شترخسب (شکل ۱۱ الف)، می‌توان گفت که سیال‌های درونزاد با pH پایین و دمای بالا سبب شستشوی لانتانیدها شده و سپس به دلیل افزایش pH در اثر فرآیندهای واکنشی آب- سنگ و افت دما، سبب ناپایداری کمپلکس‌های

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

حامل لانتانیدها و ترسیب آنها در برخی از نمونه‌ها شده‌اند [۲۴].

تاکنون کانی‌های متعددی چون رس‌ها، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن و منگنز، و کانی‌های فسفات ثانویه به عنوان میزبانان اصلی REEها در فرآورده‌های دگرسانی معرفی شده‌اند [۲۵، ۲۶]. در این پژوهش، برای تعیین نوع کانی‌های میزبان REEها و عوامل زمین‌شیمیایی موثر بر توزیع آنها، ضرایب همبستگی پیرسون بین REEها با هم و با برخی از عناصر اصلی و جزئی محاسبه شد که نتایج در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است. مقادیر همبستگی بین LREEها (La تا Eu) در گستره ۰/۷۶ تا ۰/۹۸ و بین HREEها (Gd تا Lu) در گستره ۰/۹۰ تا ۰/۹۹ در تغییر است. ضرایب همبستگی قوی‌تر بین HREEs می‌تواند دلیلی بر تنوع پایین کانی‌های حامل HREEها نسبت به LREEها در ذخیره شترخسب باشد.

همبستگی مثبت و متوسط Al با اغلب REEها به جز Ce و Dy (r=۰/۵۸-۰/۷۳) نشان دهنده نقش کانی‌های رسی چون کائولینیت در تمرکز و تثبیت نسبی لانتانیدهاست (جدول ۴). بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که LREEها می‌توانند در جایگاه یون پتاسیم در ساختار کانی‌های گروه آلونیت و جاروسیت قرار گیرند [۱۷] و این دو کانی در سامانه‌های دگرسانی فراگرمایی سولفید بالا گزارش شده‌اند [۲۶]. باوجود شناسایی فازهای کانیایی آلونیت و جاروسیت در ذخیره مورد بررسی، به دلیل ضریب همبستگی مثبت ضعیف بین LREEها با K (r = ۰/۳۰)، نمی‌توان شانسی برای این دو کانی برای تمرکز و تثبیت LREEها در ذخیره شترخسب در نظر گرفت. این در حالی است که همبستگی مثبت متوسط و قوی بین REEها با Fe (r = ۰/۶۳) و Ti (r = ۰/۷۲) بیانگر نقش موثر کانی‌های هماتیت و روتیل در توزیع و تمرکز لانتانیدها در ذخیره شترخسب است. همبستگی مثبت و متوسط بین P و LREEها (r= ۰/۶۷) نیز دلیلی بر نقش احتمالی کانی‌های فسفردار در میزبانی LREEها در این ذخیره محسوب می‌شود. با توجه به ضرایب همبستگی فوق می‌توان گفت که فرآیندهایی چون جذب سطحی توسط کانی‌های رسی، روبش توسط هماتیت و جانشینی همریختی توسط روتیل و کانی‌های فسفردار نقش ارزنده‌ای در توزیع و تثبیت لانتانیدها در ذخیره شترخسب داشته‌اند.

جدول۳ ضرایب همبستگی پیرسون بین عناصر خاکی نادر در نمونه‌های کائولن ذخیره شترخسب.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	۱/۰۰													
Ce	۰/۸۴	۱/۰۰												
Pr	۰/۹۴	۰/۸۰	۱/۰۰											
Nd	۰/۹۴	۰/۸۶	۰/۹۸	۱/۰۰										
Sm	۰/۸۷	۰/۷۶	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۰									
Eu	۰/۸۹	۰/۷۹	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۰								
Gd	۰/۸۵	۰/۷۵	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۷	۱/۰۰							
Tb	۰/۷۹	۰/۶۷	۰/۹۱	۰/۹۲	۰/۹۸	۰/۹۵	۰/۹۹	۱/۰۰						
Dy	۰/۷۶	۰/۷۸	۰/۸۷	۰/۹۱	۰/۹۷	۰/۹۴	۰/۹۶	۰/۹۵	۱/۰۰					
Ho	۰/۷۸	۰/۷۰	۰/۸۹	۰/۹۲	۰/۹۷	۰/۹۳	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۶	۱/۰۰				
Er	۰/۷۴	۰/۷۰	۰/۸۸	۰/۹۱	۰/۹۵	۰/۹۱	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۰			
Tm	۰/۶۴	۰/۵۶	۰/۸۰	۰/۸۳	۰/۹۲	۰/۸۶	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۹۷	۱/۰۰		
Yb	۰/۶۶	۰/۵۷	۰/۸۳	۰/۸۴	۰/۹۱	۰/۸۳	۰/۹۲	۰/۹۵	۰/۹۰	۰/۹۵	۰/۹۷	۰/۹۷	۱/۰۰	
Lu	۰/۶۶	۰/۵۵	۰/۸۱	۰/۸۳	۰/۹۲	۰/۸۵	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۹۰	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۹	۱/۰۰

جدول ۴ ضرایب همبستگی پیرسون بین برخی از عناصر اصلی، جزئی و خاکی نادر در نمونه‌های کائولن ذخیره شترخسب.

	Si	Al	Fe	K	Ti	P	Mn	REE	LREE	HREE
Si	۱/۰۰									
Al	-۰/۱۱	۱/۰۰								
Fe	-۰/۸۲	۰/۳۵	۱/۰۰							
K	-۰/۶۴	-۰/۴۲	۰/۱۸	۱/۰۰						
Ti	-۰/۵۹	۰/۶۲	۰/۴۲	۰/۳۲	۱/۰۰					
P	-۰/۸۵	-۰/۰۴	۰/۵۴	۰/۸۷	۰/۶۰	۱/۰۰				
Mn	-۰/۰۷	۰/۲۱	-۰/۰۲	-۰/۱۳	-۰/۰۷	-۰/۱۶	۱/۰۰			
REE	-۰/۵۳	۰/۶۰	۰/۶۳	۰/۲۵	۰/۷۸	۰/۵۸	۰/۰۱	۱/۰۰		
LREE	-۰/۷۳	۰/۵۸	۰/۷۲	۰/۳۰	۰/۷۹	۰/۶۷	۰/۰۱	۰/۹۹	۱/۰۰	
HREE	-۰/۵۴	۰/۶۱	۰/۵۳	۰/۱۳	۰/۷۷	۰/۴۸	۰/۰۱	۰/۸۸	۰/۸۶	۱/۰۰

در این پژوهش، برای محاسبه مقدار بی‌هنجاری‌های Eu و Ce در نمونه‌های کائولن و سنگ اولیه آندزیتی به ترتیب از روابط زیر استفاده شد [۲۰]:

$$Eu/Eu^* = Eu_N/[(Sm_N \times Gd_N)]^{0.5} \quad (۲)$$

$$Ce/Ce^* = 2Ce_N/(La_N + Pr_N) \quad (۳)$$

در اینجا، نماد N بهنجار شدن عناصر Ce، La، Pr، Eu، Sm و Gd در نمونه‌های کائولن و سنگ اولیه آندزیتی نسبت به مقادیر مشابه در کندریت [۲۰] را نشان می‌دهد. بر این اساس، مقدار بی‌هنجاری‌های Eu (Eu/Eu*) و Ce (Ce/Ce*) در نمونه‌های کائولن به ترتیب در گستره‌ای ۰٫۶۷ تا ۰٫۹۲ و ۰٫۶۶ تا ۰٫۷۹ در تغییر هستند. این در حالی است که مقادیر این بی‌هنجاری‌ها در سنگ‌های اولیه آندزیتی به ترتیب در گستره ۰٫۸۵ تا ۰٫۹۰ و ۰٫۹۵ تا ۱٫۰۳ تغییر می‌کند (جدول ۱). مقایسه گستره تغییرات بی‌هنجاری‌های یاد شده در نمونه‌های کائولن و سنگ اولیه آندزیتی نشان می‌دهد که فرآیند کائولینیتی‌شدن سنگ‌های آندزیتی در شترخسب بدون تغییر نسبی بی‌هنجاری Eu و با روند کاهشی بی‌هنجاری Ce همراه بوده است. تغییر نکردن بی‌هنجاری Eu در نمونه‌های کائولن در مقایسه با سنگ‌های آندزیتی نشان می‌دهد که Eu آزاد شده طی دگرسانی کانی‌های پلاژیوکلاز از سیال‌های دگرسان کننده با فرایندهایی چون جذب سطحی توسط کانی‌های رسی و روبش توسط اکسیدهای فلزی در سامانه تثبیت شده است. کاهش بی‌هنجاری Ce در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ اولیه آندزیتی بیانگر کاهش گریزندگی اکسیژن طی گسترش فرایندهای کائولینیتی‌شدن در ذخیره شترخسب است [۲۷، ۲۸].

برداشت

مهمترین نتایج به دست آمده از بررسی کانی‌شناسی و زمین-شیمی عناصر لانتانید در ذخیره کائولن شترخسب عبارتند از:

۱- حضور پوش‌سنگ‌های سیلیسی روی ذخیره، وجود رگچه-هایی از اکسیدهای آهن و منگنز و کانی‌سازی‌های باریت و ژیپس بیانگر عملکرد فعالیت‌های گرمابی در تشکیل این ذخیره هستند.

۲- نتایج روش‌های مختلف تجزیه‌ای XRD، EDS، FE-SEM، DTA و TGA نشان می‌دهند که کوارتز، ایلیت، کائولینیت، هالویزیت، مونت‌موریلونیت، آلونیت، جاروسیت، ناتروجاروسیت، آلبیت، مسکوویت، هماتیت، ژیپس، روتیل، گالن و باریت ترکیب کانی‌شناسی ذخیره کائولن شترخسب را تشکیل می‌دهند. حضور کانی‌هایی چون آلونیت، جاروسیت، باریت، ژیپس و گالن نشان دهنده فعالیت بالای یون سولفات در سیال‌های دگرسان کننده طی تشکیل این ذخیره هستند.

۳- ضرایب همبستگی مثبت بین عناصر Al، Ti، Fe و P با عناصر خاکی نادر نشان می‌دهند که رس‌ها همراه با هماتیت، روتیل و کانی‌های فسفردار میزبان لانتانیدها در ذخیره مورد بررسی هستند.

۴- بررسی پارامترهای زمین‌شیمیایی چون $(LREE/HREE)_N$ و $(La/Yb)_N$ نشان می‌دهند که تغییرات pH و کاهش دما دو عامل اصلی اثرگذار بر تشکیل و گسترش ذخیره کائولن شترخسب بوده‌اند.

۵- کاهش بی‌هنجاری Ce در نمونه‌های کائولن نسبت به سنگ اولیه آندزیتی کاهش گریزندگی اکسیژن طی گسترش فرایندهای کائولینیتی‌شدن را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که Eu آزاد شده طی دگرسانی پلاژیوکلاز از سیال‌های دگرسان کننده با عملکرد فرایندهایی چون جذب سطحی توسط رس‌ها و روبش توسط اکسیدهای آهن در ذخیره تثبیت شده است.

قدردانی

نگارندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده‌اند که به این وسیله نهایت سپاس خود را از مسؤولین آن اعلام می‌دارند. نگارندگان، همچنین از نظرات و پیشنهادات سازنده داوران محترم مجله سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

[1] Ghorbani M., "*The Economic Geology of Iran: Mineral Deposits and Natural Resources*", Springer (2013) 1-569.

[2] Ghodsi M. R., Boomeri M., Bagheri S., Ishiyama D., Corfu F., "*Geochemistry, zircon U-Pb age, and tectonic constraints on the Bazman granitoid complex, southeast Iran*", Turkish Journal of Earth Sciences 25 (2016) 311-340.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]
[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]

[14] Noro H.,"*Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi Prefecture, Central Japan*", Clay minerals 21(1986) 401-415.

[15] Tazaki K., "*Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes-morphology and composition of halloysite*", *Proceeding International Clay Conference of the Bologna, Pavia* (1982) 573-58.

[16] Brown M., Gallagher P., "*Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 2. Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*", Elsevier Science (2003) 1-492.

[17] Ece O. I., Nakagawa Z., Schroeder P. A., "*Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Şile region, northern Istanbul, Turkey. I. Clay mineralogy*", Clays and Clay Minerals 51 (2003) 675-688.

[18] Abedini A., " *The mineralogical and geochemical control on the distribution and mobilization of trace and rare earth elements during development of argillic alteration zone: A case study from northeast of Kharvana, NW Iran*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 353-366.

[19] Nesbitt H. W., Markovics G., "*Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments*", Geochimica et Cosmochimica Acta 61 (1997) 1653-1670.

[20] Taylor Y., McLennan S. M., "*The continental crust: Its composition and evolution*" 1st ed. Oxford, UK: Blackwell.

[21] Christidis G. E, "*Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the Islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece*", Clays and Clay Minerals 46 (1998) 379-399.

[22] Siahcheshm K., Abedini A., Shahsavari M, "*Mineralogy and geochemistry of REEs in Anbagh alterd sketch, east of Ahar, NW Iran*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 703-714.

[23] Abedini A., Rezari Azizi M., "*The Hizeh-Jan kaolin deposit of NW Iran: the tetrad effect in REE distribution patterns*" Acta Geologica Sinica-English Edition 93 (2019) 74-87.

[3] Jozanikohan G., Sahabi F., Norouzi G. H., Memarian H., "*Evaluation of clay content of Shurijeh reservoir formation using core analysis in Gonbadli gas field, Eastern Kopet-Dagh Basin*", Scientific Quarterly Journal, Geosciences 24 (2015) 239-252.

[4] Boroozinyat B., Malekzadeh Shafaroudi A., Haidarian Shahri M. R., "*Mineralogy, geochemistry, and fluid inclusion studies in Zaveh copper mineralization occurrence, southeast of Torbat-E-Hydarie*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27 (2019) 3-18.

[5] Whitney D. L., Evans B. W., "A*bbreviations for names of rock forming minerals*", American Mineralogist 95 (2010) 185-187.

[6] Fanning D. S., Rabenhorst M. C., Leopold M., Wagner D. P., "*Oxidation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil-geologic columns*", Clays and Clay Minerals 37 (1989) 59-64.

[7] Raven M., Self P., "*Identification and quantification of clays*", Cambridge University Press (2017)142-204.

[8] Brindley G. W., Brown G., "*Quantitative X-ray analysis of clays in crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*", Mineralogical Society Monograph 5 (1980) 411-438.

[9] Hillier S., Rayan P. C., "*Identification of halloysite (7Å) by ethylene glycol solvation: The Mac Ewan effect"*, Clay Minerals 37 (2002) 395-404.

[10] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.,*"Halloysite clay minerals: A review*", Clay Minerals 40 (2005) 383-426.

[11] Lagaly G., "*Characterization of clays by organic compounds*", Clay Minerals 16 (1981) 1-21.

[12] Kohyama N., Fukushima K., Fukami A., "*Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell*", Clays and Clay Minerals 26 (1978) 25-40.

[13] Churchman G. J., Whitton J. S., Claridge G. G. C., "*Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite*", Clays and Clay Minerals 32 (1984) 241-248.

[24] Patino L. C., Velbel M ., Price J. R., Wade J, "*Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesite in Hawaii and Guatemala"*, Chemical Geology 202 (2003) 343-364.

[25] Braun J. J., Pagel M., Muller J. P., Bilong P., Michard A., Guillet B., "*Cerium anomalies in lateritic profiles*", Geochimica et Cosmochimica Acta 54 (1990) 781-795.

[26] Calagari A. A., Kangarani Farahani F., Abedini A., "*Geochemical characteristics of a laterite: the Jurassic Zan deposit, Iran*", Acta Geodynamica et Geomaterialia 12 (2015) 67-77.

[27] Burnham A. D., Berry A. J., "*The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts*", Chemical Geology 366 (2014) 52-60.

[28] Mondillo N., Boni M., Balassone G., Spoleto S., Stellato F., Marino A., Santoro L., Spratt J., *"Rare earth elements (REE)-minerals in the Silius fluorite vein system (Sardinia, Italy)"*, Ore Geology Reviews 74 (2106) 211-224.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1399.28.4.2.8]

[DOI: 10.52547/ijcm.28.4.829]